

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-154551

(P2005-154551A)

(43) 公開日 平成17年6月16日(2005.6.16)

(51) Int. Cl.⁷

C 1 1 D 7/38

A O 1 N 25/02

A O 1 N 31/02

A O 1 N 59/00

A 6 1 M 1/14

F I

C 1 1 D 7/38

A O 1 N 25/02

A O 1 N 31/02

A O 1 N 59/00

A 6 1 M 1/14 5 6 9

テーマコード (参考)

4 C O 7 7

4 D O O 6

4 H O O 3

4 H O 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-394080 (P2003-394080)

(22) 出願日 平成15年11月25日 (2003.11.25)

(71) 出願人 594109705

アムテック株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀3丁目5番9号

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

(72) 発明者 浦 繁

奈良県北葛城郡上牧町桜ヶ丘1丁目24-13

(72) 発明者 中原 正之

大阪府大阪市大正区泉尾6丁目2番29号

テクノシーズ泉尾108号 アムテック

株式会社研究開発部内

Fターム(参考) 4C077 GG03

最終頁に続く

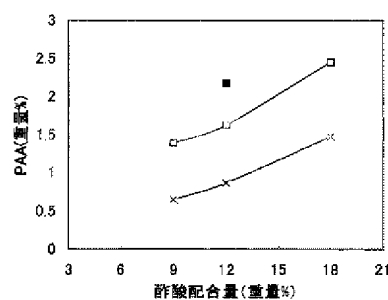
(54) 【発明の名称】 除菌洗浄剤組成物

(57) 【要約】

【課題】優れた殺菌効果を有する医療機器、水処理装置、食品製造装置等の除菌洗浄に好適な除菌洗浄剤成物を提供することを課題とする。

【解決手段】有機過酸含有水溶液に過硫酸塩、特に好ましくは過硫酸水素カリウムを溶解配合してなる除菌洗浄剤組成物であり、特定のpH範囲、安定剤として非アミノ系ホスホン酸またはその塩、特に好ましくは1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸またはその塩を含有せしめることにより、製品としての経時保存安定性を向上せしめた除菌洗浄剤組成物

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

有効成分として、少なくとも有機過酸と過硫酸塩とを含む水性溶液からなる除菌洗浄剤組成物。

【請求項2】

前記水性溶液が、安定剤として非アミノ系ホスホン酸またはその塩を含み、25℃におけるpHが2.5～0.3の範囲である請求項1に記載の除菌洗浄剤組成物。

【請求項3】

前記有機過酸が、過酢酸、過プロピオン酸、過コハク酸及び過グルタル酸から選ばれた1種または2種以上からなる過酸であり、前記過硫酸塩が、過硫酸水素カリウムである請求項1又は2に記載の除菌洗浄剤組成物。

【請求項4】

前記過硫酸水素カリウムが、水性溶液中に、0.2～10重量%の割合で含まれる請求項3に記載の除菌洗浄剤組成物。

【請求項5】

前記有機過酸が、該有機過酸に相応する有機酸と過酸化水素と共存し、(有機過酸(過酢酸換算値)+有機酸)/過酸化水素の重量比率が0.5～1.0の範囲内である請求項1～4のいずれか1つに記載の除菌洗浄剤組成物。

【請求項6】

前記非アミノ系ホスホン酸又はその塩が、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸又はその塩であり、水性溶液中に、0.01～2重量%の割合で含まれる請求項2に記載の除菌洗浄剤組成物。

【請求項7】

前記洗浄剤組成物が、過硫酸水素カリウムを0.2～5重量%、前記有機過酸を0.4～6重量%(過酢酸換算値)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸又はその塩を0.05～1重量%含み、25℃で1.5～0.5のpHを有する請求項1に記載の除菌洗浄剤組成物。

【請求項8】

前記除菌洗浄剤組成物が、1液型の水性溶液であって、かつ水性媒体に、過酸化水素を3.5～6重量%の割合で、過硫酸水素カリウムを0.2～5重量%の割合でかつ硫酸水素カリウムと硫酸カリウムとの3重塩の形態で、酢酸を5～30重量%の割合で、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸又はその塩を0.05～1重量%の割合で添加して得られた水性溶液である請求項1に記載の除菌洗浄剤組成物。

【請求項9】

人工透析装置の透析ライン、内視鏡、水処理装置、食品製造用装置の除菌用である請求項1に記載の除菌洗浄剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、除菌洗浄剤組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、人工透析装置、内視鏡等医療機器、水処理装置、食品製造装置等の除菌に有用に使用できる水溶性有機過酸系の除菌洗浄剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

人工透析装置、内視鏡等の医療機器は、間接的あるいは直接的に患者との接触がある。そのため、患者への細菌やウイルス感染の防止、機器の正常運転状態を保持するための細菌、真菌、ウイルス等の除去状態、細菌増殖あるいは機器誤動作の原因なる異物付着のない状態に保持される必要がある。例えば、人工透析装置を、その使用過程において血液等の体液や透析液由来物が付着して汚染された状態のまま放置すると、細菌やウイルスを患者へ感染させたり、異種蛋白質によるアナフィラキシー等を発生させたり、細菌増殖によ

るエンドトキシンの発生により患者を発熱させたりする等の原因となる場合がある。かかる原因を除外するため、使用後の装置への汚染付着物の洗浄除去と除菌（殺菌）を目的とした除菌洗浄の実施が必須である。

【0003】

従来から、この除菌洗浄を目的に次亜塩素酸ナトリウムのような塩素系化合物を含有する塩素系洗浄剤、グルタルアルデヒドのようなアルデヒド系洗浄剤が使用されている。しかしこれら洗浄剤は、人体に対する安全性の問題、金属からなる装置部材に対する腐食性の問題、更には環境への悪影響が懸念される。そのため、近年に至って有機過酸、とりわけ過酢酸を主成分とする除菌剤あるいは殺菌剤が使用されるようになってきた。過酢酸は、酢酸と過酸化水素および水からなる平衡過酢酸溶液として得ることができ、その製造方法については、例えば、特許第2523085号（特許文献1）、特許第2871124号（特許文献2）、特許第3046628号（特許文献3）、特許第2599204号（特許文献4）等で公開されている。また、医療機器用の除菌洗浄に用いられる過酢酸は、一般的に上記方法によって製造された平衡過酢酸溶液であり、その使用方法についても、例えば特開2000-51350号公報（特許文献5）、特開2001-72996号公報（特許文献6）等で公開されている。

【0004】

また、平衡過酢酸溶液は、鉄、銅等の金属不純物が混入すると速やかに分解することが知られており、この分解を防止する目的にピロリン酸、ピロリン酸ナトリウム等のポリリン酸塩、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリメチルホスホン酸またはその塩、ジピコリン酸、2, 6-ピリジンジカルボン酸、ジエチレントリアミン五酢酸塩等の安定剤が該溶液中に添加されている。また、過酢酸の合成における平衡化反応は緩慢であるために、平衡化反応を促進する触媒として硫酸、リン酸等の強鉱酸を共存させると有効なことも知られている。

【0005】

また、過酢酸以外の無臭の有機過酸を作る方法として、特開昭53-81619号公報（特許文献7）には過グルタル酸水溶液を作る方法、特開平8-67667号公報（特許文献8）には、過グルタル酸、過コハク酸、過アジピン酸から混合有機過酸混合物を作る方法等が既に公開されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記製法にて合成された有機過酸水溶液を除菌洗浄剤として使用する場合を想定すると、以下のような、なお改良すべき多くの欠点を有する。

【0007】

例えば、過酢酸水溶液は、有機過酸水溶液の中でも除菌（殺菌）効力及び製品の経時保存安定性に優れているため多用されている。しかし、過酢酸水溶液は、過酸化水素を含有しており、過酢酸の割合を上げるには、過酸化水素の割合を増やす必要がある。ところが、過酢酸水溶液を輸送あるいは保管時における取扱いが容易となる非劇物扱い（過酸化水素含有量6%以下）の製品形態品とするには、過酸化水素の割合を減らす必要があるため、相対的に過酢酸濃度が低くなる。過酢酸濃度の低い水溶液を、除菌洗浄工程に適用する際に希釈液で高倍率に希釈すると、除菌効果の発揮が不十分になる。

【0008】

高倍率の希釈条件においても除菌効果を充分に発揮させる方法として、酢酸濃度比率を大きくすることで過酢酸濃度を高める方法がある。しかし、この方法では、遊離の酢酸濃度も必然的に高くなり、水溶液からの不快な酢酸臭気の発生が益々強くなる。

【0009】

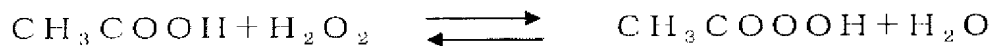
すなわち、これらの問題は、過酢酸生成反応が、下記式に示すように酢酸と過酸化水素濃度に依存する平衡反応であり、平衡状態における生成過酢酸濃度を高めるためには溶液中の酢酸（ CH_3COOH ）あるいは過酸化水素（ H_2O_2 ）の濃度を高める必要があるこ

とに由来している。つまり、毒物及び劇物取締法にて規定される劇物の適用を受けない濃度で過酸化水素を使用すると、生成する過酢酸濃度にも限界があること、過酸化水素を増加させないで、酢酸濃度を増加させると、過酢酸濃度は増加するが、必然的に遊離酢酸濃度も増加し、臭気が発生することになる。

【0010】

【化1】

＜過酢酸生成反応式＞



【0011】

また、酢酸臭気問題を改良する別手段として、酢酸以外の有機酸を活用する方法が考えられる。例えば、特開昭53-81619号公報（特許文献9）で開示されている過グルタル酸、特開平8-67667号公報（特許文献10）で開示されている過グルタル酸、過コハク酸および過アジピン酸よりなる混合有機過酸、特開平10-101642号公報（特許文献11）で開示されている6-アミノ-n-過カプロン酸を始めとする過アミノカルボン酸のような無臭の有機過酸を活用する方法も提案されている。

【0012】

これら手法によれば酢酸臭気問題は回避できるものの、目的とする主効果である除菌効果が過酢酸より大幅に劣り、実用性を満足するものでなかった。すなわち、従来の過酢酸を始めとする有機過酸系除菌洗浄剤は、除菌力と臭気問題の両立性が悪く、特に過酸化水素含有量に関連する非劇物扱い条件を前提した場合はその傾向が強く、両立性は改良すべき検討課題であった。また、高い除菌効果を発揮する洗浄剤の開発は、除菌効果を発揮する必要薬剤濃度の低減が可能となり、結果的には除菌処理コスト低減に結びつくことであり、従来からの継続的改良検討課題であった。

【0013】

【特許文献1】特許第2523085号

【特許文献2】特許第2871124号

【特許文献3】特許第3046628号

【特許文献4】特許第2599204号

【特許文献5】特開2000-51350号公報

【特許文献6】特開2001-72996号公報

【特許文献7】特開昭53-81619号公報

【特許文献8】特開平8-67667号公報

【特許文献9】特開昭53-81619号公報

【特許文献10】特開平8-67667号公報

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者等は、上記した検討課題に対する対応策を鋭意検討した結果、有機過酸水性溶液中に過硫酸塩を混合溶解させることによって有機過酸の除菌洗浄力を意外にも向上できること、また更にその混合溶解液に非アミノ系ホスホン酸と共存させることによって溶解状態の過硫酸塩および有機過酸の保存経時安定性を大幅に向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

かくして本発明によれば、有効成分として、少なくとも有機過酸と過硫酸塩とを含む水性溶液からなる除菌洗浄剤組成物が提供される。

【発明の効果】

【0016】

本発明の除菌洗浄剤組成物は、有機過酸と過硫酸塩を水性溶液中で併用することで、それら単独の効果より相乗的に向上した除菌効果を発揮する。この除菌効果の相乗的向上作

用機構は、明確ではないが、過硫酸塩により有機過酸の酸化力が一段と強化されること、及び有機過酸と過硫酸塩との何らかの相互作用に基づくと考えられる。

【0017】

更に、非アミノ系ホスホン酸を共存させることで、有機過酸と過硫酸塩の除菌効果を水性溶液中で安定させることができ、長期保存可能な除菌洗浄剤組成物を提供することができる。

【0018】

なお、従来公知の過酸化水素と有機酸（例えば、酢酸）から有機過酸を作製する際に触媒としての硫酸を共存させても、過硫酸塩は生成されないことを確認している。また、本発明において発揮される過硫酸塩様の使用効果も発揮されないことも確認している。すなわち、本発明の除菌洗浄剤組成物の保有する効果は、前もって合成された過硫酸塩の使用によってはじめて発現したものであり、従来の公知技術から容易に類推されるものではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の除菌洗浄剤組成物は、有機過酸と過硫酸塩を少なくとも有効成分量含み、必要に応じて更に非アミノ系ホスホン酸又はその塩を有効成分量含み、特定のpH範囲を有する水性溶液からなる。

【0020】

まず、本発明に使用できる有機過酸としては、特に限定されず、当該分野で公知のものをいずれも使用できる。具体的には、過ギ酸、過酢酸、過プロピオン酸、過コハク酸、過グルタル酸等の過アルキル酸、過 β -アラニン、過4-アミノ酪酸、過5-アミノ吉草酸、過6-アミノ-n-カプロン酸等の過アミノカルボン酸が挙げられる。これら有機過酸は、単独でも、2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0021】

水性溶液中の有機過酸の有効成分量は、0.1重量%以上であることが好ましく、0.4～6重量%の範囲であることがより好ましく、1～4重量%の範囲であることが更に好ましい。0.1重量%より少ない場合、除菌効果が不十分であるので好ましくない。

【0022】

有機過酸は、通常水性溶液中で有機過酸に相応する有機酸と過酸化水素との共存下で、安定に存在する。ここで、水性溶液中の有機過酸、有機酸及び過酸化水素の重量比率は、特に限定されず、一般的な比率が適用できるが、通常は、（有機過酸＋有機酸）／過酸化水素の重量比率で0.1～1.5の範囲のものであり、0.5～1.0の範囲のものが好ましく、特に好ましくは1～5の範囲のものである。この重量比率が0.1より小さい場合および1.5より大きい場合のいずれにおいても生成有機過酸の含有比率が小さくなるので好ましくない。なお、過酸化水素の水性溶液に対する割合は6重量%以下であることが好ましい。6重量%以下とすることによって、水性溶液を非劇物として取り扱うことができるので、保管及び輸送時の取り扱い性を向上できる。有機酸の重量比率は、含有させる有機過酸の重量比率によって決定される。

【0023】

上記有機過酸の内、過酢酸、過プロピオン酸、過コハク酸、過グルタル酸が好ましい。これら好適な有機過酸中、高い除菌力の保有を目的とする場合は、過酢酸単独または過酢酸と、過プロピオン酸、過コハク酸、過グルタル酸等の他の有機過酸との混合有機過酸を使用することが好ましい。臭気低減を目的とする場合は、過コハク酸、過グルタル酸を選定することが好ましい。

【0024】

但し、過コハク酸を使用する場合、コハク酸の室温（約25℃）における水溶解度が約6重量%であるから、水性溶液中のコハク酸と過コハク酸の合計量を6重量%以下とすることが好ましい。

【0025】

次に、本発明における過硫酸塩は、水性溶液中の有機過酸の共存によって安定して存在すると共に、それ自体も除菌機能を有する。本発明に使用できる過硫酸塩とは、過硫酸水素カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等が挙げられる。この中では過硫酸水素カリウムが最も好適である。その理由は、過硫酸水素カリウムは、他の過硫酸塩に比べて、水溶解度が高く、組成物配合時の過酢酸量として測定した場合の過酸量の増加率が他の過硫酸塩より著しく高いためである。過硫酸水素カリウムは、無臭の酸性系酸化剤であり、衣料洗濯用漂白剤、入れ歯洗浄剤等の成分の一つとして使用されているが、本発明のような有機過酸の水溶液に配合溶解して使う使用法については、知られていない。

【0026】

水性溶液中の過硫酸塩の有効成分量は、0.1～10重量%の範囲であることが好ましく、0.5～6重量%の範囲であることがより好ましい。0.1重量%より少ない場合、過硫酸塩配合により得られる除菌機能の向上効果が不充分であり、10重量%より多い場合、水性溶液の酸化能力（活性酸素量）の経時による変化保持率（安定性）が低下する傾向が大きくなり、経済的でないので好ましくない。

【0027】

なお、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムのように過硫酸塩によっては、水溶解度が小さいため、上記配合量範囲で使用は溶解性に劣るものもある。このような過硫酸塩を使用する場合は、完全溶解が可能となる濃度範囲で使用する方が好ましい。

【0028】

ここで、水性溶液中の有機過酸と過硫酸塩の配合割合（モル比）は、95/5～5/95の範囲であることが好ましい。さらに好ましい配合割合は、90/10～20/80の範囲であり、この範囲内では、特に優れた除菌洗浄効果を有する。なお、有機過酸のモル比は、過酢酸換算値を意味する。

【0029】

次に、本発明における非アミノ系ホスホン酸は、有機過酸及び過硫酸塩の安定剤としての機能を有する。具体的な非アミノ系ホスホン酸としては、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸（HEDP）、ホスホノブタントリカルボン酸またはその塩が挙げられ、特に1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸またはその塩が好ましい。非アミノ系ホスホン酸の有効成分量は、該酸の種類によっても異なるが、0.01～2重量%の範囲であることが好ましく、0.05～1重量%の範囲であることがより好ましい。0.01重量%より少ない場合、有機過酸及び過硫酸塩を安定に存在させるという機能が不充分であり、2重量%より多い場合、配合量に見合う効果を得ることが困難であるので好ましくない。更に、ピロリン酸、ピロリン酸ナトリウム等のポリリン酸塩も上記非アミノ系ホスホン酸と併用してもよい。

【0030】

次に、本発明の水性溶液を構成する水性媒体としては、水単独、水溶性の有機溶媒（例えば、アルコール）と水との混合溶媒が挙げられる。

【0031】

本発明の除菌洗浄剤組成物である水性溶液は、25℃におけるpHが2.5～0.3の範囲であることが好ましい。この範囲内であれば、水性溶液の安定性、言い換えれば有機過酸及び過硫酸塩の経時保存安定性の低下を抑制することができる。更に、pHが低い場合、水性溶液中の有機過酸生成反応が促進されるため、所望濃度の有機過酸を早期に得ることができるという利点がある。具体的には、1.5～0.5の範囲であることがより好ましい。pHが0.3より小さい場合、除菌洗浄の対象物（特に金属部品を含む装置）の腐食が進みやすくなったり、原液を希釈した場合における有機過酸平衡反応が速すぎて使用時まで分解してしまい、かえって有機過酸の濃度が低下したりすることがあり、2.5より大きい場合、平衡反応によって生成される有機過酸濃度が低下するので好ましくない。

【0032】

本発明の除菌洗浄剤組成物は、1液型、2液型、3液型のいずれの形態でもよく、粉末状の過硫酸塩と有機過酸及び非アミノ系ホスホン酸とを同時又は別々に含む溶液との形態であってもよい。2液型の場合、有機過酸、過硫酸塩及び非アミノ系ホスホン酸の組み合わせは特に限定されない。

【0033】

本発明の除菌洗浄剤組成物は、有機過酸に過硫酸塩及び非アミノ系ホスホン酸を使用時又は予め水性媒体に溶解することで水性溶液の形態として得られる。

【0034】

除菌洗浄剤組成物の製造に使用される有機過酸は、有機過酸として市販されているものをいずれも使用することができる。これ以外に、有機過酸に相応する有機酸と過酸化水素とを混合することで、上記平衡反応により得られた有機過酸を使用してもよい。有機酸及び過酸化水素は、通常水溶液の形態で入手可能である。入手可能な有機酸の水溶液の濃度は、有機酸の種類に応じて異なる。一方、過酸化水素の水溶液の濃度は、通常35～60重量%である。

【0035】

なお、有機過酸は、水性媒体に溶解することでそれを放出しうる化合物由来の有機過酸でもよい。このような化合物として過酢酸を発生する化合物を例示すれば、過炭酸ナトリウムあるいは過ホウ酸ナトリウムと、N, N, N', N' -テトラアセチルエチレンジアミン (TAED) のようなポリアシル化アミンあるいはグルコースペンタアセテートのような多価アルコールの酢酸エステル類との固形形態混合物等が挙げられる。これら化合物は、通常アルカリ性の水溶液中で過酢酸を発生させるものであり、生成した過酢酸は比較的短時間で酢酸に変化するため、これら化合物を使用する場合は、除菌洗浄剤組成物の調製後、速やか（室温放置で少なくとも12時間以内）に除菌洗浄処理に供することが好ましい。

【0036】

過硫酸塩は、通常粉末形態であり、直接水性媒体に溶解しても、予め水溶液として水性媒体と混合してもよい。特に、過硫酸水素カリウムは、一般的にはカロ酸とも呼ばれる範疇のものであり、単体物を使用することができる。但し、単体物は、安定性が悪く取り扱い性に劣るため、過硫酸水素カリウム・硫酸カリウム・硫酸水素カリウムからなる3重塩の形態の粉末品を使用することが好ましい。このような3重塩は、Oxone（デュボン社製）、Caroat（デグサ社製）等の商品名で市販されているものを使用できる。

【0037】

非アミノ系ホスホン酸は、その形態に応じて、直接水性媒体に溶解しても、予め水溶液として水性媒体と混合してもよい。

【0038】

ここで、市販品を使用せず、有機過酸を新たに合成する方法としては、有機酸と過酸化水素を含む水溶液を、任意に安定剤（例えば、HEDP）及び反応触媒（例えば、リン酸）の存在下、保温状態で規定時間以上保持する方法が挙げられる。保持時間（反応時間）は、反応が完結しうる（平衡反応状態となる）時間であることが好ましく、反応触媒の有無、原料濃度によっても異なるが、例えば、25℃では128時間、45℃では28時間、100℃では1時間以内である。すなわち、反応温度と必要反応時間は、一般的にはアレニウスの式と呼ばれる反応速度定数Kと温度Tの関係式 " $K = A \exp(-E/RT)$ "（式中、K＝反応速度定数、A＝定数、E＝活性化エネルギー、R＝気体定数、T＝絶対温度を示す。）によって関係付けられ、反応温度の上昇とともに必要反応時間は短くなる、例えば反応温度が10℃上昇すると必要反応時間は約1/2となる関係にある。

【0039】

有機過酸と過硫酸塩を混合する方法としては、（1）有機過酸を合成する前の有機酸と過酸化水素を含む混合水性溶液に過硫酸塩を溶解し、次いで有機過酸を合成する方法、（2）既に合成した有機過酸含有水性溶液（有機過酸と有機過酸に相応する有機酸と過酸化水素を含有する）に過硫酸塩を配合溶解する方法、（3）除菌洗浄剤組成物として使用する

る直前の有機過酸含有水性溶液に過硫酸塩を溶解する方法が挙げられる。更に、除菌洗浄剤組成物を希釈して使用する場合には、有機過酸含有水性溶液を所定倍数まで希釈した後、希釈液に過硫酸塩を溶解する方法も挙げられる。

【0040】

特に、本発明の発明者等は、水性溶液中で溶解状態の過硫酸塩を長期に安定に存在させるためには、有機酸、過酸化水素と有機過酸及び非アミノ系ホスホン酸と共存させ、水性溶液のpH範囲を適正範囲に調製することによって実現できることを見出した。言い換えると、本発明の発明者等は、市場に製品として流通させ得るレベルにまで安定性が向上した過硫酸塩を含む1液型の除菌洗浄剤組成物を提供できることを見出している。よって、本発明は、実用的見地から見ても意義がある。

【0041】

好ましい1液型の除菌洗浄剤組成物は、過硫酸水素カリウムを0.2～5重量%、有機過酸を0.4～6重量%（過酢酸換算値）、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸又はその塩を0.05～1重量%含み、25℃で1.5～0.5のpHを有する除菌洗浄剤組成物である。

【0042】

また、より好ましい1液型の除菌洗浄剤組成物は、水性媒体に、過酸化水素を3.5～6重量%の割合で、過硫酸水素カリウムを0.2～5重量%の割合でかつ硫酸水素カリウムと硫酸カリウムとの3重塩の形態で、酢酸を5～30重量%の割合で、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸又はその塩を0.05～1重量%の割合で添加して得られた水性溶液である。

【0043】

上記より好ましい除菌洗浄剤組成物は、過酢酸ベースの除菌洗浄剤組成物であるが、公知の組成物と比較し酢酸臭気の増加もなく、明らかに高い除菌力を保有し、高希釈倍率液にて除菌洗浄工程に適用しても十分に除菌効果を発揮する。

【0044】

本発明の除菌洗浄剤組成物は、そのまま除菌洗浄に使用してもよいが、一般的にはそれを処理原液として、使用時に水にて希釈した液（水希釈液）をもって使用される。希釈倍率は、有機過酸濃度、該組成物の使用方法、対象の除菌物や汚染状態により適宜選択できるが、通常10～300倍程度である。

【0045】

除菌洗浄剤組成物は、除菌及び洗浄が必要な対象物であれば特に限定されないが、人工透析装置あるいは内視鏡等の医療機器、水処理装置、食品製造装置等の除菌洗浄に使用することができる。

【0046】

除菌洗浄する方法は、基本的に除菌洗浄すべき材料表面に除菌洗浄剤を動的あるいは静的な状態でその効果が発揮するに必要な時間接触させることによって実施できる。例えば、人工透析装置などのように液流回路を有する装置の除菌洗浄は、その液流回路中に除菌洗浄剤を規定時間流す方法（シングルパス方式）あるいは充填放置する方法（貯留方式）あるいはこれらの方法を組み合わせた方法で実施できる。また、本発明の除菌洗浄剤組成物を人工透析装置の除菌洗浄に適用した場合、装置内表面の除菌、透析工程で使用される透析液に由来し回路内に形成される炭酸カルシウムスケールの除去に優れた効果を発揮する。

【0047】

また、水処理装置の例としては、処理水貯槽表面あるいは逆浸透膜をはじめとするろ過膜の除菌洗浄に好適にできる。例えば、逆浸透膜により洗浄水を得るろ過膜装置（RO膜装置）において、最近多用されている芳香族ポリアミド系RO膜の除菌洗浄にも好適に使用できる。

【0048】

特にRO膜の除菌洗浄を行う場合、RO膜は多くの場合鉄分を含む錆を共存付着してい

る場合が多く、このような錆の共存RO膜に除菌処理を実施すると、膜物性の低下（脱塩率の低下）、除菌効果の低下等悪影響の出る場合がある。この悪影響を回避させる方法として、除錆処理を実施した後本発明の除菌洗浄剤組成物で処理することが好ましい。かかる目的に好適に使用できる除錆組成物としては、蔞酸、クエン酸等の有機酸をはじめとする公知の除錆処理剤が使用できるが、特に以下の除錆組成物で処理した後、本発明の除菌洗浄剤組成物で処理する方法が、RO膜物性低下の回避、錆をはじめとする付着物の除去、除菌効果の付与等で優れた効果を発揮し好ましい。

【0049】

すなわち、除錆組成物としては、塩基性化合物、水溶性の金属キレート剤と二酸化チオ尿素ととからなる水溶性組成物であり、その組成物と水性媒体との溶液がアルカリ性（例えば8以上）である組成物が挙げられる。塩基性化合物としては、苛性アルカリ及び苛性アルカリと弱酸との水溶性塩が挙げられ、水溶性の金属キレート剤としては、アミノカルボン酸系化合物を含むキレート剤が挙げられる。より具体的な除錆組成物としては、水性媒体に溶解され、得られた溶液中、苛性アルカリ及び苛性アルカリと弱酸との水溶性塩から選択される塩基性化合物を0.001～30重量%、アミノカルボン酸系化合物からなる水溶性の金属キレート剤を0.01～30重量%、二酸化チオ尿素を0.01～30重量%含み、溶液調製直後において8以上のpHを有する組成物が挙げられる。

【実施例】

【0050】

以下に、本発明の実施例および比較例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

以下の実施例及び比較例において、過酢酸（PAA）濃度及び H_2O_2 濃度は、以下の方法により測定した。

【0052】

まず、所定量の原料成分を混合溶解した配合液を作製し、配合液を100℃にて5時間煮沸処理（還流状態）した後、室温まで冷却する。冷却後の配合液のPAAと H_2O_2 濃度を表1に記載の方法によって測定した。なお、配合液の100℃×5時間の加熱処理は、PAAの合成を促進すること及び合成されたPAAの経時安定性を評価するために実施した（100℃での試験は、25℃での約180倍の加速試験に相当する）。なお、表1に記載の方法は、特開平6-130051号公報記載の方法に準拠した方法であり、この方法をヨードメトリー2段階滴定法と呼ぶことにする。また、過硫酸塩の濃度は、過酢酸の濃度に含まれている。

【0053】

【表1】

分析項目	操作順序	操作内容	備考
PAA分析	1	200ml三角フラスコ用意	
	2	分析試料精秤採取	採取量をSgとする
	3	純水100ml添加	
	4	1Mヨウ化カリウム1ml添加	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
H_2O_2 分析	5	0.1Nチオ硫酸Naにて滴定	無色となるまで滴定⇒その値をAmlとする
	6	10%硫酸10ml添加	
	7	1Mヨウ化カリウム10ml添加	
	8	5%リブデン酸アンモニウム1滴	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
	9	0.1Nチオ硫酸Naにて滴定	滴定液が淡黄色になったら、1%でんぶん溶液1mlを加え、無色になるまで滴定⇒その値をBmlとする。
分析値計算		過酢酸 (PAA) 及び過酸化水素 (H_2O_2) 濃度算出式 ・ PAA (%) = $0.38 \times f \times A / S$ f (チオ硫酸Na溶液濃度) : 0.1N ・ H_2O_2 (%) = $0.17 \times f \times B / S$	

【0054】

また、配合液のpHは、ガラス電極法により測定した値である。

【0055】

実施例1～3及び比較例1～3：過硫酸水素カリウムの有無による過酢酸水溶液の特性評価

表2に記載の割合で以下の原料を混合して配合液を得た。

・酢酸：90重量%水溶液

- ・過酸化水素：35重量%水溶液
- ・ピロリン酸：100%固形品
- ・1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸（略号HEDPとする）：60重量%水溶液
- ・過硫酸水素カリウム（略号KMPSとする）：43重量%含有粉末（ $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ の混合品）、デュポン社製Oxone

【0056】

- ・純水：イオン交換水（略号DIWとする）

得られた配合液のPAAと H_2O_2 濃度及びpHを表2に示す。また、比較例1～3のそれぞれのPAAに対する実施例1～3のPAAの増加率を合わせて表2に示す。更に、酢酸配合量に対するPAA濃度の変化を図1に示す。図1中、×はKMPSを使用しない例（比較例1～3）を、□はKMPSを1.94重量%含む例（実施例1、2-1、3）を、■はKMPSを3.88重量%含む例（実施例2-2）を意味する。

【0057】

【表2】

事例 No.		実施例				比較例		
		1	2-1	2-2	3	1	2	3
実施項目	過酸化水素	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	酢酸	18	12	12	9	18	12	9
	ピロリン酸	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	HEDP	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
	KMPS	1.94	1.94	3.88	1.94	—	—	—
	DIW	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り
	合計	100	100	100	100	100	100	100
特性評価 結果	液 pH	1.06	1.26	1.19	1.35	1.53	1.64	1.59
	PAA (%)	2.45	1.63	2.18	1.40	1.48	0.87	0.65
	H_2O_2 (%)	5.97	5.98	5.95	5.99	6.08	6.03	5.98
	PAA 増加率% (相当比較例対比)	66	87	151	115			

【0058】

表2及び図1から明らかなように、KMPSを含む実施例1～3のPAA濃度は、KMPSを含まない比較例1～3のそれより明らかに増加していることが判る。また、この結果は酢酸あるいは過酸化水素を増量しなくても、KMPSを添加するだけで過酢酸濃度を増加できることを示唆するものと言える。

【0059】

実施例4～21及び比較例4～21：過硫酸水素カリウムを配合した混合有機過酸水溶

液の特性評価

実施例1～3で使用したものに加え、下記有機酸

プロピオン酸（関東化学社製鹿特級グレード）

コハク酸（関東化学社製鹿特級グレード）

グルタル酸（関東化学社製試薬）

クエン酸（扶桑化学工業社製無水晶）

を使用した。表3に示す割合で原料を混合して配合液を得た。得られた配合液の100℃にて3時間加熱処理後のPAAとH₂O₂濃度及びpHを表3に示す。また、実施例4～21において、KMPSを添加しないこと以外は同一の比較例4～21に対するPAA増加率を表3に示す。

【0060】

【表3】

No	組成物配合処方			比較例 4～21		実施例 4～21		
	<基本配合量…有効成分重量%> 過酸化水素 X 重量%/有機酸 Y 重量% /HEDP 0.24 重量%			KMPS 添加なし		KMPS 1.94%添加		
	X%	Y%		PAA %	H ₂ O ₂ %	PAA %	H ₂ O ₂ %	PAA 増加率%
	過酸化水素	酢酸	各種有機酸					
4	6.5	9.0	—	0.70	6.15	1.44	6.03	105
5	6.5	12.0	—	0.89	6.09	1.65	6.00	85
6	6.5	18.0	—	1.44	6.04	2.45	5.97	70
7	6.5	9.0	プロピオン酸 4.5	1.16	5.97	2.11	5.90	82
8	6.5	9.0	プロピオン酸 9.0	1.50	5.85	2.62	5.76	75
9	6.5	9.0	プロピオン酸 18.0	2.25	5.40	3.45	5.30	53
10	6.5	9.0	コハク酸 3.0	0.99	6.00	1.90	5.89	92
11	6.5	12.0	コハク酸 3.0	1.15	6.15	2.36	6.06	105
12	6.5	12.0	グルタル酸 3.0	1.14	6.05	2.33	5.99	104
13	6.5	12.0	グルタル酸 6.0	1.36	6.10	2.75	6.00	102
14	6.5	9.0	クエン酸 4.5	0.74	5.59	0.82	5.40	6
15	6.5	9.0	クエン酸 9.0	0.77	5.01	0.88	4.62	14
16	6.5	9.0	クエン酸 18.0	0.79	3.97	0.91	3.81	15
17	6.5	9.0	コハク酸 3.0 グルタル酸 6.0	1.62	5.95	2.92	5.84	80
18	6.5	—	コハク酸 3.0 プロピオン酸 9.0	0.64	5.75	1.28	5.64	100
19	14.0	9.0	—	1.78	12.4	2.98	11.8	67
20	20.0	9.0	—	2.81	18.1	4.23	17.9	51
21	26.0	9.0	—	3.90	24.1	5.17	23.9	32

【0061】

表3から、いずれの実施例においてもKMPSを添加することで、PAA濃度が増加していることがわかる。更に、酢酸以外の有機酸を含む場合であっても、KMPSの添加によりPAA濃度が増加することがわかる。

【0062】

また、実施例14～16と他の実施例を比較すると、プロピオン酸、コハク酸、グルタル酸の方がクエン酸よりPAA濃度の増加割合が大きいことがわかる。

【0063】

なお、酢酸とコハク酸及びグルタル酸とを含む実施例の配合液は、酢酸及び酢酸とプロピオン酸を含む実施例の配合液に比べて、刺激臭が少なかった。よって、コハク酸及びグルタル酸を使用することで、含有有機過酸含有量が高く、かつ低臭気型の除菌洗浄剤組成物を提供することができる。

【0064】

実施例22～26及び比較例22～23：各種過硫酸塩の配合効果比較

過酸化水素を18重量%、酢酸9重量%、HEDPを0.48重量%、過硫酸塩又は硫酸水素塩をX重量%とし、DIWにより全量を100重量%となるように配合液を調製した。使用した過硫酸塩又は硫酸水素塩を下記する。

硫酸水素カリウム（関東化学社製試薬特級、略号KHS）

過硫酸水素カリウム（デュボン社製Oxone、過硫酸水素カリウム43%含有、略号KMPS）

過硫酸カリウム（関東化学社製試薬特級、略号KPS）、

過硫酸アンモニウム（関東化学社製試薬特級、略号APS）。

【0065】

得られた配合液のPAAと H_2O_2 濃度及びpHを、過硫酸塩又は硫酸水素塩の配合量X重量%とあわせて表4に示す。また、比較例23及び実施例22～26のPAA濃度の比較例22に対する増加量も表4に示す。

【0066】

【表4】

事例 No	配合過硫酸塩 X%	特性評価結果			
		pH	PAA%	H_2O_2 %	PAA 増加率% (対比較例 22)
比較例 22	なし	1.42	1.38	6.01	標準
比較例 23	KHS 4.5	1.39	1.41	5.77	2
実施例 22	KPS 4.5	1.09	1.66	5.51	20
実施例 23	APS 2.25	1.34	1.68	5.64	22
実施例 24	APS 4.5	1.31	1.79	5.19	30
実施例 25	KMPS 1.94	1.17	2.39	5.92	73
実施例 26	KMPS 4.5	1.08	2.98	5.84	115

【0067】

比較例22及び23と実施例22～26から、PAA濃度は過硫酸塩を使用することで増加することがわかる。実施例25と26から、KMPSを使用することで、PAA濃度が特に増加することがわかる。

【0068】

実施例27及び比較例24～30：KMPSの保存安定性に他の配合成分が及ぼす影響

に関する検討

表5に記載の割合で以下の原料を混合して配合液を得た。得られた配合液のPAAとH₂O₂濃度及びpHを、配合直後と、100℃で3時間後と100℃で6時間後の熱処理後のそれぞれについて測定し、結果を表5に示す。

【0069】

【表5】

		比較例24	比較例25	比較例26	比較例27	比較例28	比較例29	比較例30	実施例27
配合	過酸化水素	—	6.5			6.5		6.5	6.5
	酢酸	—	—		18.0		18.0	18.0	18.0
	HEDP	—	—	0.24		0.24	0.24	0.24	0.24
	KMPS	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	—	1.94
	DIW	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100
	特性評価結果	配合直後	0.78	0.80	0.86	0.95	0.89	0.96	0.12
100℃×3h		0	0.21	0.66	0.39	0.80	0.37	1.48	2.42
100℃×6h		0	0	0.21	0.05	0.47	0.04	1.35	2.28
配合直後		0.06	6.70	0	0	6.65	0.03	6.52	6.72
100℃×3h		0	6.46	0	0	6.52	0	6.03	5.98
100℃×6h		0	4.35	0	0	5.62	0	5.96	5.74
pH (25℃)	配合直後	1.85	1.60	1.74	1.66	1.49	1.55	1.58	1.29
	100℃×3h	1.44	1.21	1.51	1.34	1.32	1.29	1.55	1.12
	100℃×6h	1.40	1.18	1.49	1.27	1.28	1.19	1.42	1.08

【0070】

KMPSの水溶液中での安定性は、熱処理後におけるPAA量の比較をもって判定する

ことができる。すなわち、表5から、KMPSの安定性は、HEDPの非共存系では著しく劣り（比較例24、25、27）、HEDPの共存によって向上する（比較例26、28）。しかし、これら比較例は、実施例27のPAA量より低い。すなわち、KMPSは、実施例27のHEDP、酢酸、過酸化水素のいずれもが共存する系に存在させることによって、その保存安定性が最も高くなることがわかる。

【0071】

実施例28～33及び比較例31～36：組成物の殺菌効力試験

1) 実験方法

(a) 供試検体

実施例6、実施例4、実施例18の組成物および比較用として比較例4、比較例6、比較例18、比較例26（いずれも100℃にて3時間加熱品）の組成物

【0072】

(b) 特性評価方法

i) 試験菌

Escherichia coli IF03972（大腸菌）

Staphylococcus aureus IF013276（黄色ブドウ球菌）

ii) 試験菌液の調製

試験菌をSCD寒天培地で35℃、24時間培養する。更にその1白金耳を新しいSCD寒天培地に移植し、35℃、24時間培養する。この前培養菌を滅菌生理食塩水に懸濁し、約10⁸個/mlに調製したものを試験菌液とした。

【0073】

iii) 検体希釈液の調製

各検体を100、300、1000、3000、6000、10000倍となるように滅菌精製水にて希釈し、各希釈液20mlを滅菌バイアル瓶に取り、30℃高温水槽で保温した。

【0074】

iv) 試験操作

滅菌バイアル瓶の各希釈検体液に試験菌1%量（0.2ml）接種した後、10分後にその1mlを採取し、TGC培地II（予備試験より殺菌作用を中和する効果を確認）9mlに移し、この液の生菌数をSCDLP寒天培地混濁法により測定した。結果を表6に示す。

【0075】

【表6】

事例番号	試験菌	希釈倍率		10分間作用後の生菌数 (Log個/ml)					
		供試検体	希釈倍率	100	300	1000	3000	6000	10000
実施例28	<i>Escherichia coli</i> IF03972 (検体中に 2.8×10^6 個/ml接種) Log値=6.45	実施例6組成物		<1	<1	<1	<1	<1	2.95
比較例31		比較例6組成物		<1	<1	<1	1.70	3.77	5.62
実施例29		実施例4組成物		<1	<1	<1	<1	3.28	5.88
比較例32		比較例4組成物		<1	<1	<1	3.95	6.04	6.15
実施例30		実施例18組成物		<1	<1	<1	3.05	4.86	6.28
比較例33		比較例18組成物		<1	<1	3.15	5.81	6.04	6.26
比較例34	<i>Staphylococcus aureus</i> IF013276 (検体中に 3.0×10^6 個/ml接種) Log値=6.48	比較例26組成物		<1	1.90	4.95	6.26	6.28	6.32
実施例31		実施例6組成物		<1	<1	<1	<1	<1	2.32
比較例35		比較例6組成物		<1	<1	<1	1.48	3.43	5.04
実施例32		実施例4組成物		<1	<1	<1	<1	2.65	4.95
比較例36		比較例4組成物		<1	<1	<1	3.48	5.27	6.15
実施例33		実施例18組成物		<1	<1	<1	2.95	4.55	6.18
比較例37	比較例18組成物	比較例18組成物		<1	<1	2.51	5.27	6.28	6.29
比較例38		比較例26組成物		<1	1.30	3.95	6.05	6.20	6.30

【0076】

表6の結果から明らかなように、実施例28～33の組成物の方が、対応する比較例の組成物より、希釈倍率の増加に伴う殺菌力の低下度合は少なく、優れた殺菌効力を発揮すると言える。また、実施例6と4の過酢酸含有組成物である実施例28、29、31及び32は、実施例18の非過酢酸含有組成物である実施例30及び33より優れた殺菌効力を発揮すると言える。

【0077】

また、表6の結果を作図し、実施例6と4および比較例6と4ならび比較例26の組成物について、実質的生菌がない状態であると評価される生菌数Log値が1以下となるPAA濃度（含有過酸量の過酢酸換算値）を求めた結果を表7に示す。また、実施例6と4の組成物が含有する過酸量について、比較例6と4の組成を参照しその発生元である過酢酸とKMPSにその由来分を分け、その混合モル比を計算した結果を合わせて表7に示す。

【0078】

【表7】

特性 ／試験菌 組成物	生菌数Log値<1となるPAA濃度 (重量ppm)		組成物中PAA含有量由来 元（過酢酸／KMPS）の 成分比率（モル比％）
	<i>E. coli</i> IF03972	<i>S. aureus</i> IF013276	
実施例6組成物	4	4	58.7／41.3
実施例4組成物	4.8	4.2	48.7／51.3
比較例6組成物	6	5.5	100／0
比較例4組成物	7	5.5	100／0
比較例26組成物	40	35	0／100

【0079】

表7の結果を組成物中PAA含有量由来元成分比率（過酢酸／KMPS混合モル比）と生菌数Log値1以下となるPAA濃度の関係図を図2に示す。図中記号□はEscherichia coli、IF03972に対する関係を、記号XはStaphylococcus aureus、IF013276に対する関係を示す。また、KMPS／PAA＝0／100と100／0を結ぶ線（細点線）は、左記成分混合比の変動に対し特性が直線的に変化する、すなわち相乗効果のない特性変化に示す場合の関係を示す。図2から明らかなように、本発明の実施例の組成物においてKMPS／PAA混合比の変動に対し実質的殺菌状態を示す必要薬剤濃度変化（太鎖線および太実線）は下に凹型となる特性変化を示している、すなわちKMPSとPAAの混合によって殺菌効果特性は相乗的に向上していることがわかる。

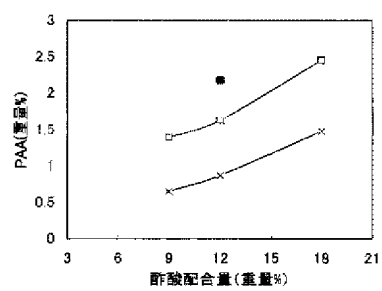
【図面の簡単な説明】

【0080】

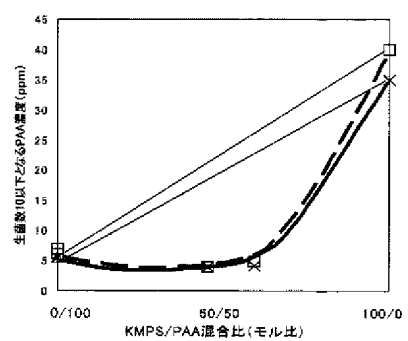
【図1】酢酸配合量に対するPAA濃度の変化を示すグラフである。

【図2】過酢酸／KMPS混合モル比に対する生菌数10以下となるPAA濃度の関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



(51)Int.Cl.⁷

B 0 1 D 61/30
 B 0 1 D 65/06
 C 0 2 F 1/50
 C 1 1 D 7/18
 C 1 1 D 7/36
 C 1 1 D 17/08

F I

B 0 1 D 61/30
 B 0 1 D 65/06
 C 0 2 F 1/50 5 1 0 B
 C 0 2 F 1/50 5 3 1 J
 C 0 2 F 1/50 5 3 2 C
 C 0 2 F 1/50 5 4 0 B
 C 1 1 D 7/18
 C 1 1 D 7/36
 C 1 1 D 17/08

テーマコード (参考)

F ターム (参考) 4D006 GA03 GA13 KC16 KD03 KD06 KD15 KD16 KD22 MC54 PA01
 PB02 PC47
 4H003 BA12 DA13 DA20 EA10 EA12 EA20 EB07 EB10 EB24 ED02
 FA28 FA34
 4H011 AA02 BA06 BB03 BC18 DA13 DD01 DF03